

(11)Publication number:

2002-251013

(43) Date of publication of application: 06.09.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/039 C08F 20/28 C08F 32/04 C08F 32/08 C08K 5/36 C08L101/06 G03F 7/004 H01L 21/027

(21)Application number : 2001-048880

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing:

23.02.2001

(72)Inventor: SATO KENICHIRO

KODAMA KUNIHIKO

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition excellent in aptness for halftone exposure, hole pitch dependency and margin for exposure, capable of preventing a sensitivity change due to storage with age, excellent in PED stability and excellent also in uniformity of reduction in film thickness when a resin is etched with an oxide. SOLUTION: The positive resist composition contains a resin having repeating units with a specified alicyclic lactone structure, further having an alicyclic hydrocarbon group and having a velocity of dissolution in an alkali developing solution increased by the action of an acid and at least two specified compounds which generate acids when irradiated with active light or radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(4)

特期2002-251013 (11)特許出顧公開番号

(P2002-251013A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int Cl.*		教別配号	FI			1	子-73-1。(数数)
G03F		601	G 0 3 F	620/2		601	2H025
C 0 8 F	82/02			20/28			4 1 0 0 2
	32/04			32/04			4 1 1 0 0
	32/08			32/08			
C 0 8 K	5/38		C08K	5/36			
		长期间	未謝求 請求項の数4 01 (全87頁)	頃の数4	OL	(全87頁)	最終頁に嵌く
1)出版符号	pt.	徐期 2001 — 48880(P2001 — 48880)	(71) 出版人 000005201	2500000	9		
(22) 出版日		平成13年2月23日(2001.2.23)		第七年 神校川以	「フイン」	富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中紹210番地	쮶
			(72) 発明者	佐藤 第一郎	1		
				の国団は	新四新 号	FINE IN FAC	等田區基礎的有用用。 11日本人的的基础

最終買に被く 静岡吳梯原郡吉田町川民4000番地 (外4名) 其フイルム株式会社内 其フイルム株式会社内 弁理士 小栗 昌平 児玉 邦彦 100105647 (72) 発明者 (74) 代型人

土

ポツ型レジスト類成物 (54) [発明の名称]

(57) [聚构]

性、腐光マージンが優れ、経時保存による感度変動を防 止でき、またPED安定性が優れ、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの模様り均一性についても優れた **ハーレトーン観光過和、 キーラアッチ技体** 4シ型レジスト組成物を提供すること。 [職題]

乙単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作 以決手段】 特定の脂環ラクトン構造を有する繰り返 用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹 脂、特定の構造の活性光線又は放射線の照射により酸を 発生する化合物を少なくとも2種、を含有することを特 徴とするボジ型レジスト組成物。

【特許職状の領囲】

ß

7

特期2002

3

4)のいずれかで扱される基を有する繰り返し単位、及 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を される少なくとも2種含有する混合物であることを特徴 ニウム塩、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化 合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択 び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりア 含有し、且つ(B)酸発生剤が、トリアリールスルフォ (B) ルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、 (A) 下記一般式 (V-1) とするボジ型レジスト組成物 (精水田1)

20

. В 2

\$

S-3

い、アルキル基、シクロアルキル苺又はアルケニル苺を 教す。R., ~R., の内の2つは、結合して環を形成して いは、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよ 表式 (V-1)~ (V-4) において、R.1~R **8**50.

-般式 (pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構 る繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含 造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で示され 有することを特徴とする請求項1に記載のポシ型レジス 下記—夷以 (p 1) (A) の樹脂が、 [請來項2] 卜組成物。

10

基、イソプロビル基、n-ブチル基、イソブチル基又は secーブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を要す。R., 直鎖も 但し、R.,~R.,のうち少なくとも1つは脂取式炭化水 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化 水素基を殺す。R.1.~R.1,は、各々独立に、炭素数1~ 水籽苗を扱し、但し、R.1.~R.1,のうち少なくとも1つ は脂環式炭化水素基を表す。また、R,,とR,・は、互い 4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化 ~R1.は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしく R.,のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R,,~R,, し、R.,~R,,のうち少なくとも1つ、もしくはR,,, しくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水紫基を摂し、 n – ブロピル は分岐のアルキル苺又は脂環式炭化水紫菇を扱し、但 **昇基を扱す。また、R.1、R.1,のいずれかは炭素数1** 各々独立に、水紫原子、炭紫数1~4個の、 (式中、R.1は、メチル基、エチル苗、 Ħ

に結合して環を形成していてもよい。) 8 6

(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂類式構 シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよ 式 (II) 中: R,1,1, R,1,1は、各々独立化、水素原子、 いアルキル基を殺す。 2 は、結合した2つの炭素原子 造を形成するための原子団を殺す。

表すことを特徴とする請求項2に記載のボジ型レジスト いてもよい有権式指環式構造を形成するための原子団を 福合 - 2つの炭素原子 (C-C)を含み、配換基を有し、 前記一般式 (II) における2'が、 4水斑3] 組成物

[0002]

A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求 前記一般式(II)が、下記一般式(II-項2 に記載のポツ型レジスト組成物。 [助水項4]

?-!:

各々独 (=O) - X - A' - R','、又は歴換基を有していても *状炭化水紫基又は下記の-Y基を設す。 Xは、酸素原 す。また、R1,10-R1,000ち少なくとも2つが結合し は、-COOH、-COOK,、-CN、水酸基、配換 基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R 式 (II-A)、 (II-B) 中: R.,,'~R,,'は、各々) 立に、水繁原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COO -NH-, -NHSO,-Xは-NHS す。R.は、置換基を有していてもよい、アルキル基又 い、アルキル基あるいは環状炭化水紫基を表す。こと O,NH-を表す。 A'は単結合又は2価の連結基を表 R,は、置換基を有していてもよい、アルキル基、 て環を形成してもよい。nは0又は1を表す。R,,, -CO-NH-SO,-R,又は下記の-Y基を表 -COOR,、酸の作用により分解する甚. は環状炭化水素基を表す。 子、硫黄原子、

송

R29. 0

Ω. 各々独立化、水紫原子又 は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a (- Y 基中、 R.,, '~ R.,, 'は、 は1又は2を表す。)

[発明の詳細な説明]

10

[発明の属する技術分野] 本発明は、超LS 1や商容量 マイクロチップの製造等の超マイクロリングラフィ セスやその他のフォトファブリケーションプロセス 用するポツ型ワジスト組成物に関するものである。 [0001]

ブロ

で使

高砂 ており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハ この波長領域におけるリングラフィーのバターン形成に ーフミクロン以下の根幅から成る超微細パターンの加工 が必要とされるようになってきた。その必要性を満たす ためにフォトリングラフィーに用いられる路光装置の使 今では、選紫外線の中でも短波 平 10 用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。 【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々 扱のエキシンレーザー光 (XeC1、KrF、Ar ど)を用いることが検討されるまでになってきてい 用波長は益々短波化し、

20

系、2. 5成分系、3成分系の3種類に大別することが 2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とパインダー樹脂とを組み 解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂であ 合わせている。酸バインダー樹脂は、酸の作用により分 る。2. 5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基 [0003] 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分 を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生 剤とアルカリ可溶性樹脂と上配低分子化合物を含有する ものである。 てきる.

8

光米 チン [0004]上記化学増幅系レジストは紫外線や漁紫外 グ耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹 脂が挺案されているが、脂現式炭化水素部位導入の弊害 として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト ニウムヒドロキシド (以下TMAH) 水溶液での現像が しまうなどの現象が見られる。 このようなレジストの疎 水化に対応して、現像液にイソブロビルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果 **線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさ** 困難となったり、現像中に基板からレジストが剝がれて が見られるものの、レジスト膜の販温の懸金やブロセス **適用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッ** らに使用上の要求特性に対応する必要がある。Ar 現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルア

が煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは含えな い、レジストの改良というアプローチでは親水苺の導入 により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという 植策も数多くなされている。

[0005]特開平10-10739号公報には、ノル **水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを肌合** して得られる重合体を含むエネルギー恩受性レジスト材 料を開示している。特開平10-111589号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と恩放射線性酸発生 る。特開平11-109632号公報には、極性基含有 脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光 合体を含有するフォトレジスト組成物について記載され 材料に用いることが配載されている。特許第30426 ト誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重 8 母には、ラクトン構造を有する(メタ)アクリレー 剤とを含有する恩放射線性樹脂組成物が開示されてい ボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、

[0006] 上記のように、 弦紫外模観光用フォトレジ 般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因 する問題点が存在した。それを改良する上記のような種 ストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子 の手段が確々検討されたが、上配の技術では未だ不十 内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一

分な点が多く、改善が望まれている。 【0007】特開2000-292917号公報には特 定のスルホニウム塩(アニオンの炭紫数1~15)とト 2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレート ニウム塩 (アニオンの炭素数1~8) と炭素数4~8の リアリールスルホニウム塩との混合酸発生剤、特開20 00-275845号公報には炭索数4~8のバーフロ ロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩と との組合せ、EP1041442A号には特定のスルホ パーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニ ウム塩又はヨードニウム塩との混合酸発生剤が記載され TU3.

30

6 般的であり、ウインアンドスペースパターンには輪帯照 [0008]また、更なるパターンの領価化に対応する 明、コンタクトホールにはハーフトーン位相シフトマス **クが多く使用されている。輪帯照明を用いた際の商解像** デフォーカスラティチュードが広いとは、魚 点ずれに伴うラインの輻の変動が小さいことを言う。ハ フトーン位相シフトマスクを用いた場合、僅かな透過 光によりバターン部が溶解してしまうサイドローブの問 ために、変形照明法や位相シフトマスクを用いるのが一 力であり、デフォーカスラチチュードが広いことが望ま 題があり、この解決が望まれていた。 れていた。

50 更臣 [0008]またホールビッチ依存性、観光マージン、 怪時保存による恩度変動といった問題を有していた。 照射装置内あるいは装置外の経時での安定性(P

₹

という問題も生じた。 C C C P E D (Post Exposure De 照射装置内あるいは装置外で放置した場合の塗膜安定性 である。更に、樹脂をオキサイドエッチングしたときの lav) 安定性とは、照射後に過熱操作を行なうまでの間 D) にしこれも形化し、パターン上社が収息してつま 段減り均一性についても問題があった。

[0010]

による磁度変動あるいはPED安定性に問題があり、更 に樹脂をオキサイドエッチングしたときの膜減り均一性 【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の フォトレジスト組成物の公知技術では、ハーフトーン路 光道性、ホールピッチ依存性、露光マージン、経時保存 ホールビッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存に について問題があったため、更なる改良が望まれてい た。従って、本発明の目的は、ハーフトーン観光適性、 についても優れたポジ型レジスト組成物を提供するこ よる恩度変動を防止でき、またPED安定性が優れ、 に樹脂をオキサイドエッチングしたときの酸減り幼 **κ**ಹಿઠ.

[0011]

20

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化 果、特定の酸分解性樹脂、特定の酸発生剤及び特定の溶 剤を用いることにより、本発明の目的が達成されること を知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成に 学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭竜検討した結 よって達成される。

(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単 位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用に (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化 合物を含有し、且つ(B)敵発生剤が、トリアリールスルフォニウム塩、フェナシルスルフォニウム塩構造有す **選択される少なくとも2種含有する混合物であることを** よりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、 る化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群か [0012](1) (A)下配一般式(V-1) 特徴とするボジ型フジスト組成物。

[0013]

R.

...~R., は、各々独立に水紫原子、置換基を有してい ル基を扱す。 R.1, ~ R.1, の内の2つは、結合して環を形 ぞもよい、アルキル苺、シクロアルキル苺又はアルケニ 10014) - 飯式 (N-1)~ (N-4) において 成してもよい。

20 1)~一般式 (pVI)で示される脂環式炭化水素を含む 部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で (A)の樹脂が、下記一般式(p 種を合有することを特徴とする前記(1)に記載のボジ 示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1 [0015](2) 型レジスト組成物。

[0018]

ટ્ટ

<u>§</u>

茶・フィング つは脂 、甚又は ち少な チル苺又はsecーブチル苺を装し、2は、炭素原子と ともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を 、紫斑を の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素 れかは 基文は چ ۲ はR.1、R.1のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R 1, & R 脂環式炭化水素基を表す。R.;?~R.;;は、各々独立に、 表す。R.,,~R.,は、各々独立化、炭素数1~4個の、 1,~R.1は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個 Ħ エチル 基を表し、但し、R.,,~R.,のうち少なくとも1 **炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル 脂環式炭化水素基を扱し、但し、R.1.~R.1.のう** 環式炭化水緊基を摂す。また、R11, R1,のいず **炭紫数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル** くとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R 直鎖もしくは分岐のアルキル苺又は脂環式炭化が 表し、但し、R.,、~R.,のうち少なくとも1つ、 nーブチル基、 1.は、互いに結合して環を形成していてもよい。 [0017] (式中、R.1は、メチル基、 インプロピル苺、 - プロピル苺、 [0018] 8 40

2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していて [0019]式 (II) 中:R_{11'}, R₁₁'は、各々独立 K、水紫原子、シアノ苺、ハロゲン原子、又は置換基を が、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、配換基 を有していてもよい有権式脂環式構造を形成するための 原子団を丧すことを特徴とする前記(2)に記載のポジ 有していてもよいアルキル苺を摂す。 2 'は、結合した 前記一般式 (11) における2・ もよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。 [0020] (3) 型レジスト組成物。

Ē

13

1

哲記一般式 (II) が、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることを特徴とす る前記(2)に記載のポン型レジスト組成物 [0021] (4)

[0022] (4k8)

P . ?-II)

8

る基、-C (=0)-X-A'-R,,,、又は置換基を有 桔苺を表す。また、R., '~R., 'のうち少なくとも2つ していてもよいアルキル番あるいは環状炭化水紫菗を表 は-NHSO,NH-を表す。A'は単結合又は2価の逆 置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH す。 ここで、R,は、囮換基を有していてもよい、アル (II-B) ф: R,, '~R が結合して環を形成してもよい。 nは0又は1を表す。 -COOH、-COOK1、酸の作用により分解す R., 'は、-COOH、-COOR,、-CN、水酸苺、 摂す。R.は、置換基を有していてもよい、アルキル基 各々独立に、水発原子、ハロゲン原子、シアノ NH- OSHN- -HN--CO-NH-SO,-R,又は下記の-Y苺を 環状炭化水紫基又は下記の-Y基を表す。X [0023]其(II-A)、 又は環状炭化水素基を表す。 は、酸素原子、硫黄原子、 - R. 中小甚、

(0024)

特開2002-251013

9

က

0

5 1

特開2002

3

 R_{29}

に、水邪原子又は置換基を有していてもよいアルキル苺 R,,, '~R,,, '试、各々独立 を表す。a、bは1又は2を表す。) [0025] (- Y 基中、

[0026]以下に、好ましい悠横を記載する。

更に(C)フッ素系及び/又はシリコン系界面 活性剤を含有することを特徴とする前記(1)~(4) のいずれかに記載のポツ型レジスト組成物。 (2) 10

される少なくとも1種と下配溶剤B群から選択される少 更に(D)下記溶剤A群から選択 なくとも1種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤A群か **ら選択される少なくとも1種と下記容剤C群から選択さ** れる少なくとも1種とを含有する混合溶剤を含有するこ とを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載の **ポン型フンスト組成物** (0027) (6)

A群:ブロピレングリコールモノアルキルエーテルアル レキツフート 20

C群:アーブチロラクトン、エチレンカーボネート及び 黙 B群:ブロピレングリコールモノアルキルエーテル、 **餃アルキル及びアルコキシブロビオン酸アルキル グロピレン**カーボネート

される少なくとも1種と下配溶剤B群から選択される少 更に(D)下配溶剤A群から選択 とも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴と する前部(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型レジ なくとも1種、及び下記溶剤C群から選択される少なく [0028] (7) スト組成物。

A群:プロピレングリコールモノアルキルエーテルアル コキツフート

B群:プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳 **酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル**

C群:アーブチロラクトン、エチレンカーポネート及び プロピレンガーボネート [0029](8)

ン酸アルキルのうち少なくとも1種とを含有する混合裕 更に(D)乳酸アルキルのうち少 剤を含有することを特徴とする前記(1)~(5)のい なくとも1種と、エステル溶剤及びアルコキシブロビオ 40

(D)の溶剤が、更にァーブチロラクトン、エ チレンカーボネート及びプロピレンカーボネートのうち 少なくとも1種を含有することを特徴とする前記(8) ずれかに記載のポジ型レジスト組成物。 に記載のお沙型ワジスト組成物。 (6)

更に(D)下記溶剤D群から選 から選択される少なくとも1種と下配溶剤F群から選択 択される少なくとも1種と下配溶剤圧群から選択される 少なくとも1種を含有する混合溶剤、もしくは溶剤D群 (0030) (10)

S

8

される少なくとも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴とする前配(1)~(5)のいずれかに配載 のボン型ワンスト組成物。 **E群:プロビレングリコールモノアルキルエーテル、乳** F群:ァーブチロラクトン、エチレンカーボネート及び 酸アルキル及びアルコキシブロピオン酸アルキル

プロピレンカーボネート

[0031] (11) 更に(D)下記溶剤D群から選 択される少なくとも1種と下配溶剤圧群から選択される 少なくとも1種、及び下記溶剤F群から選択される少な しも1種とを含有する混合溶剤を含有することを特徴 、よる前記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型レ

シスト組成物。

D辞: ヘアダノソ

F群:ァーブチロラクトン、エチレンカーボネート及び **E群:プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳** 酸アルキル及びアルコキシブロビオン酸アルキル プロピレンカーボネート

[発明の実施の形態]以下、本発明に使用する成分につ いて詳細に説明する。

[0032]

R., ~R., は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R., ~R., の内の2つは、結合して環を形 [1] (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶 解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。 【0033】一般式(N-1)~(N-4)において、

[0034]一般式 (V-1)~ (V-4) において、 成してもよい。

R.,~R.,におけるアルキル甚としては、直鎖状、分岐 い。直鎖状、分岐状のアルキル苗としては、炭素数1~ 、2、個の直鎖状あるいは分使状アルキル基が好ましく、 状のアルキル基が挙げられ、配換基を有していてもよ

好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐 パケルキル益であり、 更に好ましくはメチル基、エチル 基、プロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、イソプロピル基、nーブチル基、secーブチル基、tーブチル基、ベンチル **基、ヘキシル基、ヘプチル苗、オクチル苺、ノニル苺、** アシル描である。

ては、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル番、シクロオクチル基等の炭 い。また、R.、~R.、の内の2つが結合して形成する環 ル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好まし 【0035】R,、~R,、Kおけるシクロアルキル苺とし 緊数3~8個のものが好ましい。R.、。~R.、 におけるア ルケニル抽としては、アニル柏、グロベニル柏、グテニ

特開2002-2510

クロ **ペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の** がろ (V-4)におけるR.。~R.。は、現状骨格を構成 一段以(V - 1) シクロブタン環、 いる炭素原子のいずれに連結していてもよい。 3~8員環が挙げられる。なお、 シクロプロバン環、

ッ発原子、塩素原子、臭紫原子、ヨウ紫原子)、炭素数 って 11 [0037] -般式 (V-1)~ (V-4) で表される A) 又は (II-B) 中のR1,'~R1,'のうち少なくとも 1 つが上記─般式 (V-1)~ (V-4) で表される基 1)~(V-4)で表される基を表す)、又は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位等を挙げることがで ツ を有するもの (例えば-COOR,のR,が一般式 (V-[0038]また、上記アルキル苺、シクロアルキル は、炭素数1~4個のアルコキシ菇、ハロゲン原子 **基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基と** ノ苺、水酸苺、カルボキシ苺、炭素数2~5のアル シカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる 基を有する繰り返し単位としては、上配一般式(11 2~5のアシル基、炭紫数2~5のアシロキシ基、 S S

[0038]

ロゲン原子、又は炭紫数1~4の囮換もしくは非置換の (V-4) におけるR.、としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げ < アルキル基を表す。R.。のアルキル基が有していてもよ られる。R.。のハロゲン原子としては、フッ発原子、塩 紫原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R (V-1)~(V-4)のうちのいずれかで示される描 を表す。A'において、飲組み合わせた2価の基として **基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はC** 。は水衆原子が好ましい。A'は、単結合、エーテル れらを組み合わせた2価の基を表す。B,は、一般式 [0039]一般式(AI)中、R,は、水素原子 い好ましい置換基としては、前配一般式(V-1) は、例えば下記式のものが挙げられる。

[0040]

特別2002

$$\begin{pmatrix} cH_2cH_2 - \frac{c}{\parallel} - 0 \end{pmatrix}_m$$

$$\begin{pmatrix} R_{ab} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 - \frac{\parallel}{c} \begin{pmatrix} R_{ab} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - 0 - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C}$$

8 子、アルキル苺、蹬換アルキル苺、ハロゲン原子、水酸 アルコキン基を扱し、両者は同一でも異なっていて ブチル基等の低級アルキル ロビル苗、インブロビル苗から遊択される。囮換アルキ ル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭紫数 1~4のアルコキシ苗を挙げることができる。 アルコキ もよい。アルキル苺としては、メチル苺、エチル苺、 [0041]上記式において、Rab、Rbbは、 基が好ましく、更に好ましくはメチル苺、 ロビル基、イソプロビル基、

お、ブトキン基等の炭素数1~4個のものを挙げるC 1は1~10の整数、好ましくは1~4の整数を設す 子、フッ発原子、沃紫原子等を挙げることができる。 田は1~3の整数、好ましくは1又は2を扱す。 ができる。ハロゲン原子としては、

[0042]以下に、一般式(A1)で扱される繰り返 し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限 定されるものではない。

[0043]

6

(1b-15)

[0045]

+ CH₂ - CH₃ - CH₃

0047]

046

(1b-40)

$$(1b-43) \qquad ^{H_3} CH_2^{-1} CH_2^{-1} CH_2^{-1} CH_2^{-1} CH_3^{-1} CH_3^{1$$

で0050]本発明の(A)酸分解性樹脂としては、上配一般式(V-1)~(V-4)のいずれかで扱される 甚を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素 基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解 速度が増加する樹脂であれば、何れでもよいが、上記一 衆を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記―般式 般式(pl)~一般式(pvi)で示される脂環式炭化水 (II) で示される繰り返し単位の群から選択される少な で0050]本発明の(A)酸分解性樹脂としては、

4

[0051]一般式(pl)~(pVI) において、R ",~R",におけるアルキル基としては、置換もしくは非 **置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有** する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、nーブロビ ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、 くとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

~4個のアルコキシ苺、ハロゲン原子(フゥ繋原子、塩 軽原子、奥繋原子、ヨウ繋原子)、アシル苺、アシロキシ苺、シアノ苺、水酸苺、カルボキシ苺、アルコキシカ た、上記アルキル基の更なる配換基としては、炭乳 Secーブチル基、tーブチル基等が挙げられる。

[0052] R.,、R., における脂環式炭化水素基あるいは2と炭素原子が形成する脂環式炭化水紫基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノンクロ、ビンクロ、トリンクロ、デトランクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好 ルボニル苺、ニトロ基等を挙げることができる。

ましい。これらの脂環式炭化水素基は密換基を有し

てもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂類

分の構造例を示す。

50

特期2002

53

基としては、好ましくは下記一般式 (pVII)~(pXI)で表される基が挙げられる。

9 (49) <u>a</u> [0055] [1222] **(4)**

できる。より好ましくは、アダマンチル苺、デカリン残 、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。 シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることが 上記脂環式部分の好ま しいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル ロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シク ロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、 ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル [0056] 本発明においては、

キシ菇、プロポキシ苺、プトキシ基等の炭素数1~4個 チル基、プロビル基、インプロビル基よりなる群から選択された配換基を表す。置換アルキル基の置換基として は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エト は、アルキル苺、置換アルキル苺、ハロゲン原子、水酸苺、アルコキシ苺、カルボキシル苺、アルコキシカルボ ニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロビル基、イソプロビル基、プチル基等の低 极アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エ [0057] これらの脂環式炭化水素基の置換基として

വ 特開2002-25101

(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性 この技 メバ 術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的に チャ > a 1) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用 は、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、 ホン酸基である. 上記樹脂における一般式(p1) ール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、 のものを挙げることができる。 [0058] 上記樹脂における一般式 (pl) ~ することができる。アルカリ可溶性基としては、

[0059]

(E/Vd) ...

... (pVIII)

:: (P

30

(bxd) ...

40

(pI)~(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般 それぞ 一大野 [0060] ここで、R.,、R., ならびにZは、れ前記定義に同じである。上記樹脂において、 式(p A)で示される繰り返し単位が好ましい 【0 0 6 1】

· [1224]

S

(þď

アルキレ米10 [0062] CCで、Rは、水紫原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直 鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なっていてもよい。Aは、単結合、アルキレ

ည

(18)

特開2002-251013

す。Raは、上記式 (p [) ~ (p VI) のいずれかの益 アミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表 基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォン チャエ エーテル猫、 配換アルキレン苺、 茶

[0063]以下、一般式 (pA) で示される繰り返し 単位に相当するモノマーの具体例を示す。 を表す。

[0064] [125]

[0065]

က

特開2002-25101 36

(61)

25 37

8

83

* * (128) . 32

[0068]

[0069]

[1830]

CH₃ H₃C 24

ន

[0067.]

[0066]

17

19

9

は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基 を有じていてもよい脂環式構造を形成するための原子団 は、各々独立に、水発原子、シアノ苺、ハロゲン原子、 [0070]上記一般式 (II) において、Rii', Rii 又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。2 を扱す。

[0071] 上記R,,,, R,,,におけるハロゲン原子としては、塩紫原子、奥紫原子、フッ紫原子、沃紫原子等を挙げることができる。上記R,,,, R,,,, R,,,,~R 直鎖状あるいは分岐状アルキル葢が好ましく、より好ま しくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル 基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピッ基、イソプロピル基、n – ブチル基、イソプロピル基、 1, におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の ec-ブチル盐、tーブチル苺である。

(0072]上記のアルキル基における更なる配換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アル

コキシ苺、アシル苺、シアノ苺、アシルオキシ苺げることができる。ハロゲン原子としては塩穀原 紫原子、フッ紫原子、沃紫原子等を挙げることが キシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを ことができ、アシル巷としてはホルミル苺、アセ 等を挙げることができ、アシルオキシ基としては アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、 キシ基等を挙げることができる。 30

子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有権式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有権式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下配構造で示すもの [0073]上記Z'の脂環式構造を形成するための原 等が挙げられる。

[0074]

[0076]好ましい有権式の脂環式炭化水素の身格と しては、上記模造のうち、(5)、(6)、(7)、 (9)、(10)、(13)、(14)、(15)、

<u>\$</u>

(42)

(23), (28), (36), (37), (42)

[0077]上記脂環式炭化水素の骨格には密換基を有 (47) が挙げられる。

る繰り返し単位の中でも、上配一般式(II-A)あるい していてもよい。そのような置換基としては、上記一般 "、(II-A) あるいは (II-B) 中のR,,,'~R,,,'を挙 、ことができる。上記有橋式の脂環式炭化水衆を有す

エスー において、R.,, *~R., *は、各々独立に、水素原子、ハ ロゲン原子、シアノ苺、-COOH、-COOR,、 酸 もよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前配の-Y基 または2価の連結基を表す。また、R1,1~R1,005ち 少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0 ,,'、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるい [0078]上記一般式 (II-A) あるいは (II-B) SO, -又は-NHSO, NH-を表す。A 'は、単結合 は(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。 の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R は環状炭化水紫蓋を喪す。R,は、置換基を有していて -HN-を扱す。Xは、酸素原子、硫質原子、

Y苺において、R.1.'~R.10'は、各々独立に、水素原子 もよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。前記-基、-CO-NH-R,、-CO-NH-SO,-R, 又は下記の-Y 基を表す。R,は、置換基を有していて á 又は配換基を有していてもよいアルキル基を表し、 bは1又は2を表す。 30

ブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等 * ンアルキル甚、テトラヒドロビラニル苺、テトラヒドロフラニル苺、トリアルキルシリルエステル苺、3ーオキ 47 ンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることが 【0078】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基 R。で表される。式中、R。としては、t ーブチル基、t ーアミル基等の3級アルキル基、インボロニル基、1 は、上記-C(=O)-X-A '-R,, 'K含まれてもよ **ーエトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソ** の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1 いし、一般式 (II) のZ'の密換基として含まれてもよ い。 酸分解性基の構造としては、-C(=O)-X, ンシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-ア ーエトキシメチル基等のアルコキシメチル基、 できる。X,は、上記Xと同義である。

40

(子等 [0080]上記R.,,~R., におけるハロゲン原子と しては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原 を挙げることができる。

လ

- CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ

又は1を殺す。R1, は、-COOH、-COOR,、

【0081】上記R,、R,、R,,'~R,,'Kおけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分 6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好 ましくはメチル苺、エチル苺、プロピル苺、インプロピ **伎状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~** ル基、nーブチル基、インブチル基、secーブチル

1-ブチル苺である。

[0082]上記R, R, R, '~R, '化おける環状 校化水衆基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭 ノボルナンエボキシ苗、メンチル苺、インメンチル げることができる。上記R.;,一R., 'のうち少なくとも アダマンチル苺、ノルボルニル苺、ボロニル苺、インボ シクロヘキセン、ツクロヘブタン、ツクロオクタン毎の 2-メチル-2-ロニド柏、トリシクロデカニル梅、シンクロヘンテニル ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙 (5水繋であり、シクロプロピル苺、シクロペンチル苺、 2つが結合して形成する環としては、シクロベンテン、 シクロヘキシル基、アダマンチル基、 炭素数5~12の環が挙げられる。 越 莱

メトキシ菇、エトキシ菇、プロポキシ菇、プトキシ [0083] 上記R,, におけるアルコキシ基として 基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。 Ħ

20

ハログ アノ苗、アシルオキシ苗、アルキル苺、環状炭化水素苗等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素 シ基、プロポキシ基、プトキシ基等の炭素数 1~4個の アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基 [0084]上記アルキル基、環状炭化水紫菇、アルコ かできる。アルコキシ描としては、メトキシ猫、エトキ *) 原子、奥索原子、フッ索原子、沃索原子等を挙げること アルキル基、環状炭化水素基は、上配で挙げたものが挙 としてはアセトキン基等を挙げることができる。また、 アシル描としてはホルミル ン原子、カルボキシル苺、アルコキシ苺、アシル苺、 キシ基における更なる置換基としては、水酸基、 ものが挙げることができ、

8

レン苺、置換アルキレン苺、エーテル苺、チオエーテル [0085]上記A'の2価の連結苺としては、アルキ

れる単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられ アミド番、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択さ 5. 上記A 'Cもけるアルキレン苺、 置換アルキレン苺 下記式で表される基を挙げることができる。 エステル苺、 としては、下記式で殺され、 - (C(R,)(R,)), -

配換アル **基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ま** 水酸盐、ハロゲン原子、アルコキシ苗を挙げることがで きる。アルコキシ苗としては、メトキシ苗、エトキシ苗、プロポキシ苗、ブトキシ苺等の炭素数1~4個のも しくはメチル苗、エチル苺、プロピル苺、インプロピル のを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩衆 両者は同一でも異なっていてもよい。 アルキル基として **基から選択される。 置換アルキル基の置換基としては、** アルコキシ基を扱し、 は、メチル苺、エチル苺、プロビル苺、イソプロビル 原子、臭素原子、フッ素原子、沃紫原子等を挙げると 水繋原子、アルキル基、 ができる。 rは1~10の監数を扱す 式中、R. 、R. は、水素原子、 キル基、ハロゲン原子、水酸基、 유

[0086] 本発明に係る樹脂においては、酸の作用に - 放状 (p v 及び後配共血合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1 1) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する 繰り返し単位、一般式 (II) で扱される繰り返し単位 種の繰り返し単位に含有することができる。 より分解する基は、前配一般式(p 1)~

-B) にわけるR1,,~R1,の各種置換苺は、上記一般 [0087]上記—般式 (II-A) あるいは—般式 (II いし有格式脂環式構造を形成するための原子団2の配換 式(II)における脂環式構造を形成するための原子団な 益ともなるものである。

-B) で表される繰り返し単位の具体例として次の [II 【0088】上記─般式 (II-A) あるいは一般式 (II -1]~[II-175]が挙げられるが、本発明はこれ 5の具体例に限定されるものではない。

[0089]

[0091]

[0800]

[1234]

(25)

-251

H CHOCH, COCH, CHOCH, C

H CHICALOGH, CHI, CHICALOGH, CHI, CHICALOGH, CHICALOGH,

ന

特開2002-52

(27)

8 .

[11-31]

[0093]

(1637)

[0092]

[1636]

0 (11-29)

13

-2510

特開2002-S6

(62)

CH(CH,)OCH,CH, [11-51]

HOH,CH,C CH,OCH,CH, H,CH,COH,CH,

[4839]

[0095]

[1138]

[0094]

CH(CH,)OCH,CH,

(II-43)

(35)

[0004]

ಡ

1 3

特開2002-2510 60

(31)

\$3

CH(CH3)OCH,CH3 H3CO2SHNOCH2C

ноосси_зс)нс

[11-57]

NCH, CH, C

[0096]

[1k40]

CH₂CH₂OH

[0009]

特開2002-251013 64

(33)

63

[0098]

(1642)

[0101]

си,сооси,си,оси,си,

[0100]

[0103]

特開2002-251013 72 (37)

[144.6]

[0102]

[11-146] [11-146]

сн,соосн,сн,осн,сн, CH,COOCH,CH,OH

[11-149][11-148] [11-147]

[11-11] CONH [11-150][[651-11]

<u>}</u> [11-153] [11-162] H₃C CONH,

[151-12] [11-150] (FIT-155)

. [81-11] [11-158]

* [{k49]

(111-162) [11-161]

CONHC(CH.), CH. SO, H CONH

À [11-166] EI-ISE

[1250]

[0105]

[0108]

特開2002-25101 76

က

→0 CH4CH4OCH4CH4OH

HN (CH(CH₃)000

[{k48]

[0104]

1 3

[11-168]

[11-172]

[11-173]

[0107]

S

te1は - 小類を n+n なる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み チル基を表す。 M,は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基より [0110] —般式 (IV) 中、R.aは、水繋原子又はメ 合わせを表す。Ra1, Rb1, Rc1, Rd1, R 各々独立に、水紫原子又は炭素数 1~4のアルキ 表す。m,nは各々独立に0~3の整数を表し、 は、2以上6以下である。 30

-0-CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH3

ップロ ノキル基 ブチル としては、メチル基、エチル基、プロビル基、イ ヒル基、ローブチル基、イソブチル基、Sec-[0111] Ra,~Re,の炭素数1~4のアル

基、tーブチル基等を挙げることができる。 【0112】一般式(IV)において、W,のアルキレン 基としては、下記式で表される基を挙げることができ

40

(IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を [0108]本発明の酸分解性樹脂は、更に下配一般式

含有することができる。 [0109]

ソプロピ 更亿好 上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基とし、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基と しては、メチル基、エチル基、プロビル基、イソプロビ は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げること なして ル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、 ましくはメチル基、エチル基、プロビル基、イン ル基から選択される。置換アルキル基の置換基 - (C (Rf)(Rg)] r,-

8

(42)

-25101

特期2002

ተ ተ ተ シ苺、プロポキシ苺、プトキシ基等の炭素数1~4の色 のを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩紫 原子、臭紫原子、フッ紫原子、沃素原子等を挙げること メトキツ梅、 ができる。 г.は1~10の整数である。 アルコキシ苗としては、 ができる。

ルコキシ苔、置換アルコキシ莓、アセチルアミド苺、ア ルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。 C C で クロブチル苺、シクロベンチル苺等の低极アルキル苺を $\dot{\gamma}$ ブロピル **挙げることができる。置換アルキル基の置換基として** 置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、 アルキル苗としては、メチル苗、エチル苗、プロピ) 苗、イソプロピル苺、プチル苺、シクロプロピル苺、 ては、カルボキシル基、アシルオキシ基、 益、イソプロビル基、 ルキル基、

ルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハ ができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコ 益等の炭素数1~4のものを挙げることができる。 アシ プロボキシ苺、プトキシ アルコキン番を挙げること ロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原 アルコキシ茲として 子、沃索原子等を挙げることができる。 キシ基等を挙げることができる。 メトキシ苺、エトキシ苺、 ハロゲン原子、 は、水酸苺、

[0114]以下,一般式 (IV) で示される襟り返し構 造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、 限定されるものではない。 9

-4 H3CO-H2C

H₃CO-H₂C

H3CO-H2C

[0122] -般式 (VI) において、A,のアルキレン 描としては、下記式で表される基を挙げることができ ノ苗、又はハロゲン原子を表す。

5. - (C (Rnf)(Rng))r-

S

10 置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基 を摂し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル 基としては、メチル基、エチル基、プロビル基、イソブ ロビル基、ブチル毎等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロビル基から選択される。配換アルキル基の配換基とし キシ苺、プロポキシ苺、プトキシ苺等の炭素数1~4の ものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩 衆原子、臭衆原子、フッ紫原子、沃索原子等を挙げるこ とができる。「は1~10の整数である。一般式 (VI) ては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ番としては、メトキシ基、エト 上記式中、Rnf、Rngは、水素原子、アルキル基、 シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げるこ でおいて、A,のシクロアルキレン基としては、炭紫数 うから10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、

していてもよい。配換基としては、例えば、ハロゲン原 [0123] Z,を含む有格式脂環式環は、配換基を有 とができる。

イル基(-CONHSO,CH,等)が挙げられる。尚、 置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原 子、アルコキン基(好ましくは炭素数 1~4)等で置換 (例えば、ホルミル苺、ペンゾイル苺)、アンロキシ苺(例えば、ブロビルカルボニルオキシ苺、ペンゾイルオキシ苺)、アルキル苺(好ましくは炭素数 1~4)、カ ルポキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモ 子、アルコキン基(好ましくは炭素数1~4)、 シセトボール苺(好まつくは炭素数1~5)、 されていてもよい。

【0124】一般式(VI)において、A,に結合しているエステル基の酸素原子は、Z,を含む有格式脂環式環 構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよ

単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものでは [0125]以下に、一般式 (VI) で扱される繰り返し

[0126]

{{k57}}

特開2002-

ಣ

特開2002-2510

ONHSO₂CH₃

立に水素原子又は水酸毒を表す。ただし、Ric~Ricの はジヒドロキン体、モノヒドロキシ体であり、より好き [0130]—般式 (vII) 中、R, C~R, ctt、各v独 [0131] -般式 (VII) で表される基は、好ましく **うち少なくとも1つは水酸基を表す。**

8

→単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-→石) 中のR,1,1~R,1,000ち少なくとも1つが上記一般 R,のR,が一般式(V-1)~(V-4)で表される描 を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し "(0132] 一般式 (VII) で殺される基を有する繰り 式 (VII) で表される基を有するもの (例えば-COO しくはジヒドロキツ体わめる。 単位等を挙げることができる。

[0133]

40

20

されるものではない。

\$ 2 \$ 子又は 原子又 [0134]—般式(AII)中、R,cは、水紫原 各々独立に水衆 メチル基を表す。R,c~R,cは、各々独立に水索は水酸基を表す。ただし、R,c~R,cのうち少な

ス限定 一般式(AII)で扱される構造を

[0138] [1682]

-0-7は [0139] —搬式 (VIII) 中: Z,は、

を表す。Rは、アルキル苺、ハロアルキル苺、シク 基、アルキル基、ハロアルキル基、又は−0SO,-R N (R.1) -を表す。ここでR.1は、水紫原子、水酸 ロアルキル基又は樟脳残基を表す。

40 0-又は-N(R.,)-を殺す。CCでR.,は、水紫原 子、水酸菇、アルキル苺、ハロアルキル苺、又は-05 O.-R.,を表す。R.,は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を要す。 [0140]上記—般式 (VIII) に於いて、2,は、

ၓ [0141]上記R.,及びR.,におけるアルキル基とし ブチル苺、イソブチル苺、secーブチル苺、tーブチル苺である。上記R.,及びR.,におけるハロアルキル苺 ル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖 状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメ ては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキ チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n -

ペンタデカフルオロオクチル苺、トリクロロメチル

としてはトリフルオロメチル苺、ナノフルオロブチル

特開2002-25101

(48)

描等を挙げることができる。上記R...におけるシクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル

ខ្ព

アルキル基、Rいとしてのシクロアルキル基又は樟脳残

[0142] R.,及びR., としてのアルキル基及びハロ

五、シクロオクチル芸等を挙げることができる。

基は<mark>置換</mark>基を有していてもよい。このような<mark>置換</mark>基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩紫原子、央紫原子、フッ紫原

トキシ苗等)、アシル苺(好ましくは炭素数2~5、例

4、例えばメトキシ菇、エトキシ苺、プロポキシ苺、プ

子、沃殊原子)、アルコキシ茲(好ましくは炭殊数1~

リール猫(好ましくは炭紫数6~14、例えばフェニル

基) 等を挙げることができる。

えば、ホルミル苗、アセチル苗等)、アシルオキシ苗(好ましくは炭素数2~5、例えばアセトキシ苗)、

[0143] 上記一般式 (VIII) で殺される数り返し単 位の具体例として次の[1'-1]~[1'-7]が挙げ

られるが、本発明はこれらの具体例に限定されるもので

20

[0144]

30

[0145] [1664]

$$\frac{-\left(c_{1}+-c_{1}\right)}{0=c_{N}}$$

$$0=c_{N}$$

$$0=s_{2}-c_{2}$$

20 繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準 レジストプロファイル、さち 性、恩度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を [0148] (A) 成分である酸分解性樹脂は、上配の にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱 現像液適性、基板密着性、 含有することができる。

.0148]具体的には、以下の単量体を挙げることが ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和 なる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、 (3)アルカリ現像性、(4)膜へり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着 性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能と り、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布 配の単重体に相当する繰り返し構造単位を挙げることが できるが、これらに限定されるものではない。これによ メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル (2) 製顔性(ガラス転移点) [0]47]このような繰り返し構造単位としては、 も合を1個有する化合物等を挙げることができる. 治剤に対する治解性、

30

トリメチロールプロバンモノアクリレート、ペンタエリ が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロビル、アクリル 酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチ クロルエチルアクリレート、2ーヒドロキシエ クリレート2, 2ージメチルヒドロキシブロビル ルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オ アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数 スリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、 ーヒドロキンベンチルアクリレート、 メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレ テトラヒドロフルフリルアクリレ かなか. チルア

ロキン ドロキシブチルメタクリレート、5ーヒドロキシベンチ プロビルメタクリレート、トリメチロールプロバンモノ クリア ート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフ 4-K ト、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリ シクロヘキシルメタクリレート、ヘンジルメタクリレー [0149] メタクリル酸エステル類 (好ましくはアル ト、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、 ト):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレ キル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレ メタクリレート、ヘンタエリスリトールモノメタ ルメタクリレート、2、2ージメチルー3ーヒド レート、2-Eドロキシエチルメタクリレート、 リルメタクリレート等。

る。)、N、N - ジアルキルアクリルアミド (アルキル N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチ 【0150】アクリルアミド類:アクリルアミド、Nーアルキルアクリルアミド(アルキル哲としては炭素数1 チル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、 シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル チル びが 基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、 シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等があ ~100もの、例えばメチル基、エチル基、プロ~100もの、例えばメチル基、エチル基、インチル基、ヘブチル基、オク 基、ブチル基、セーブチル基、ヘブチル基、 ルーN-アセチルアクリルアミド等。 基

N-アルキルメタクリルアミド (アルキル基としては炭 ルメタク ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シ トレフィ 緊数1~10のもの、例えばメチル苺、エチル苺、t-コピル [0151] メタクリルアミド類: メタクリルアミド、 クロヘキシル基等がある)、N, Nージアルキ、 リルアミド(アルキル苺としてはエチル苺、ブ 基、プチル基等がある)、N-ヒドロキシエチ

(例えば リル、ラ リル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル **ウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸ア** [0152]アリル化合物:アリルエステル類 酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸ア 等)、アリルオキシエタノール等。 メチルメタクリルアミド等。

2ーエチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビ ジメチルアミノエチルピニルエーテル、ジエチルアミノ ニルエーテル、ブチルアミノエチルピニルエー ロフルフリ **ーテル、デシルピニルエーテル、エチルヘキシルピニル** チルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1 [0153] ピニルエーテル類:アルキルピニルエーテ ル(例えばヘキシルピニルエーテル、オクチルピニルエ ニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、 エトキシエ -メチルー2, 2ージメチルプロピルビニルエーテル、 テル、ペンジルピニルエーテル、テトラヒド エーテル、メトキシエチルビニルエーテル、

6

[0154] ピニルエステル類:ピニルブチレート、

アセテート、ピニルアセトアセテート、ピニルラクテート、ピニルーβーフェニルブチレート、ピニルンクロヘキシルカルボキシレート等。 ニルジエチルアセテート、ピニルバレート、ピニルカブ ロエート、ピニルクロルアセテート、ピニルジクロルアセテート、ピニルメトキシアセテート、ピニルブトキシ ニルイソプチレート、ピニルトリメチルアセテート、

[0155] イタコン酸ジアルキル類:イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプチル等。フマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエス

10

イン酸、カレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリロニトリル、ファイロニトリル、ファンロニトリル、マワイロニトリルが。

[0157]その他にも、上記種々の繰り返し構造単位 に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽 和化合物であれば、共重合されていてもよい。

らにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱 位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や切 [0158] 酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単 **埤現像液適性、基板密着性、レジストブロファイル、**

[0159] 本発明の酸分解性樹脂の好ましい酸様とし 性、風度等を調節するために適宜設定される。

一般式 (V-1)~(V-4)のいずれかで表さ れる基を有する繰り返し単位と一般式(p1)~(pV 1)で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する 繰り返し単位を含有するもの(側鎖型) ては、以下のものが挙げられる。 (1)

8 (2)においては例えば、更に以下のものが挙げ 一般式 (V-1)~(V-4)のいずれかで表さ れる基を有する繰り返し単位と一般式(II)で殺される 繰り返し単位を含有するもの(主鎖型) (3)

一般式 (11) で扱される繰り返し単位、無水マ 5th 5. (3)

単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10~60モル %が好ましく、より好ましくは15~55モル%、更に る. 酸分解性樹脂中、一般式 (II) で表される繰り返し 造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単 位中30~10モル%が好ましく、より好ましくは35 I)~(pVI)で表される脂環式炭化水素を含む部分構 く、より好ましくは5~40モル%、更に好ましくは 0~30モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(p 含有量は、全繰り返し構造単位中2~50モル%が好ま レイン酸誘導体及び一般式 (V-1)~(V-4)のいず - 4)のいずれかで扱される基を有する繰り返し単位の れかで表される基を有する繰り返し単位を有するもの [0180] 敵分解性樹脂中、一般式 (V-1)~(V ~6 5モル%、更に好ましくは4 0~6 0モル%であ

特開2002

する繰り返し構造単位と上記一般式 (II) で表される標 が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好 り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下 (p V I)で表される脂環式炭化水紫を含む部分構造を有 んく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジ 的に、上記一般式 (V-1)~(V-4)のいずれかで表 上記更なる共重合成分の単量体に基 される基を有する繰り返し単位と上記一般式 (p 1) ストの性能に応じて適宜設定することができるが、

で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重曲%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10.C~150.Cであり、好ましくは30.C~120.C、さらに好まし 剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。 所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応 終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法 トのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均 ーとした後、窒柔やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1、4ージオキサン、ジイソプロビルエーテルなどのエーテル類やメキサン、ジイソプロビルエーテルなどのエーテル類やメ トン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後 ましくは80モル%以下である。 【0162】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従っ162】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例 チルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケ 述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括で 必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤(アノ系開始

1,000~200,000である。近世平均分子重が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣 越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて髙くなるた 化が見られるため余り好ましくなく、200, 000を PC法によりポリスチレン核算値として、好ましくは め製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じ [0163] 本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、 <450~100°CC85.

本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、 [0164] 本発明のポジ型レジスト組成物において

6

本発明で用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の 照射により酸を発生する、トリアリールスルフォニウム フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物及 姓ともいう) 旗

び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択される 20

全レジスト固形分中40~99.99面重%が好ましく、より好ましくは50~99.97面最終である。 (01651(2)(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、(B)成分又は酸発生

少なくとも2種含有する混合物である。

好ましくは20~50モル%である。

するトリアリールスルホニム塩とは、トリアリールスル る。トリアリールスルホニムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なっていてもよい。 [0]67]各アリール番は、アルキル基(例えば炭素 [0166]活性光線又は放射線の照射により酸を発生 ホニウムをカチオンとする塩である。トリアリールスル ホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナ フチル鈷が好ましく、更に好ましくはフェニル苺であ

10

数1~15)、アルコキシ苔(例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ芸を置換基くして有してもよい。好ましい置換器としては炭素数4 一、最も好ましくはtーブチル苗、炭紫数1~4のアルコキツ苺である。 置換基は3つのアリール苺のうちのい ずれか」つに置換していてもよいし、3つ全てに置換し ていてもよい。また置換基はアリール基のロー位に置換 上のアルキル曲、炭索数4以上のアルコキシ基であ していることが好ましい。

[0168]トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしてはスルホン酸アニオンであり、好ましくは2位が2

 ・素原子によって配換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたペンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは砂果数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーンロログタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これら用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡 散性が制御され解像力が向上する。

[0169]トリアリールスルホニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム構造を有してもよい。電子吸引性基としては、フッ索原子、塩素原子、臭衆原子、ニトロ基、シアノ苺、アルコキシカルボニル 苗、アンロキン基、アシル基等を挙げることができる。 【0170】以下に、本発明で使用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限 抵、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができ [0169] トリアリールスルホニウム構造は、 定されるものではない。

$$(+\bigcirc)_{3}^{5} \cdot c_{5}so_{5} \quad (+\bigcirc)_{3}^{5} \cdot c_{5}(c_{2})_{3}so_{3}$$

$$(1-5)$$

$$(+\bigcirc)^{}_{3}^{}s \cdot cr_{3}(cr_{2h}so_{3} \cdot \bigcirc)$$

$$(-7)$$

CF3(CF2)3SO3-

) s+ cF3(CF2)3SO3-

CF3(CF2)3SO3-

[0173]活性光線又は放射線の照射により酸を発生 する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物 とは、例えば、以下の一般式 (III) で扱される化合物 を挙げることができる

[0174] (1ke 7]

2ーオキソアルキル苺、アルコキシカルボニル メチル基、アリル基、又はピニル基を毀す。R., ~R., 中のいずれか2つ以上、及びRxとRyは、それぞれ結合 して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいて 各々独立に、水素原子、ア ルキル苗、アルコキシ苺、又はハロゲン原子を費す。 "及びR"は、各々独立に、水素原子、アルキル基、 はアリール基を表す。Rx及びRyは、各々独立に、 [0175] R.,~R., IL, 丰儿基、

もよい。X-は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホ ニルイミドのアニオンを表す。 8

数1~ 10のアルキル苺、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及 直30 分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素 [0178] R、、、、としてのアルキル蕃は、

び分岐アルキル苗(例えば、メチル苺、エチル基、直鎖

又は分岐プロビル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は

分岐ペンチル基)、 炭素数3~8の環状アルキル

分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 挙げる 1~10のアルコキシ苺、好まつくは、炭素数1~5の 直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エト 垣 [0177] R.、一R.、としてのアルコキシ基は、 えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を ことができる.

6

抽(两

キシ苺、直鎖又は分岐プロボキシ苺、直鎖又は分岐ブト 直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3~8の 環状アルコキン基(例えば、シクロベンチルオキシ苺、シクロヘキシルオキシ苺)を挙げることができる。好ま 環状ア 150 ルキル芸、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ苺であり、 更に好ましくはR,,からR,の炭素数の和が2~ しくはR.,。~R.,。のうちいずれかが直鎖、分岐、

ある。これにより、より洛利洛解性が向上し、保存時に バーティクルの発生が抑制される。

~R.、としてのアルキル苺と同様のものを挙げることが できる。2-オキソアルキル基は、R.,、~R., としてのアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることが は、R.,、~R.,、としてのアルキル益と同様のものを挙げ キシ基については、R.、~R.、としてのアルコキシ苺と同様のものを挙げることができる。Rx及びRyが結合し ることができる。アリール番としては、例えば、炭素数 8~14のアリール基 (例えば、フェニル基) を挙げる ことができる。Rx及びRyとしてのアルキル苗は、R1, てきる。アルコキシカルボニルメチル苺におけるアルコ て形成する苗としては、ブチレン苺、ペンチレン苺等を [0178] R. 及びR.、としてアルキル基について 挙げることができる。

置換されたペンゼンスルホン酸である。 アルカンスルホ米 あり、より好ましくは1位がフッ素原子によって<mark>密換さ</mark> れたアルカンスルホン酸アニオン、又は**電子**吸引性基で [0179] X-は、好ましくはスルホン酸アニオンで

CF₃(CF₂)₃SO₃-

(E)

[0183]

S

(54)

特開2002-251013

校緊数1~8)、パーフルオロアルコキシ茲(例えば炭 より対 ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、最も [0181]以下に、本発明で使用できるフェナシルス フロロメタンスルホン酸アニオンである。これら用いる 好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリ [0180] X-は、さらに好ましくは投緊数1~8の 緊原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル 基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。 れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。 ルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、 **照度**が優 索数1~8)等の置換基で置換されていてもよい。ま た、哲子吸引性基としては、フッ紫原子、塩紫原子、 バーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、 ことにより酸分解性基の分解速度が向上し、 本発明はこれらに限定されるものではない。 *ン酸アニオンのアルカン部分は、 [0182] 2

CF1CF2O-CF2CF2SO1

S

CF₃(CF₂)₃SO₃-

式(II)で表されるスルホニウムをカチオンとする塩で [0184] 芳香環を有さないスルホニウム塩とは、

Ķ

~0185] 270] €

2-4 [0186]式中、R**~R**は、各々独立に、芳香環 を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ 一般的に嵌 **緊数1~30、好ましくは炭素数1~20である。R**** ル基、ヒニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環 状2 -オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル 基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基で 原子を含有する芳香族環も包含するものである。 K¹¹~ キソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、 ~R**は、各々独立に、好ましくはアルキル基、 R・としての芳香環を含有しない有機基は、

40

8 [0187] R**~R**としてのアルキル基は、直鎖、

CF₃(CF₂)₃SO₃-CF₃(CF₂)₃SO₃-(III-16)

CF3(CF2)3SO3-

(111-18)

メチル きる。R**~R**としての2-オキソアルキル基は、直 ヘンチル苺)、 クロペンチル苺、 とがた 上記のアルキル基の2位化>C=0を有する基を挙げる 鎖、分核、環状のいずれであってもよく、好ましくは、 **分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは** 基、エチル基、プロピル基、プチル基、ペンチル 炭素数3~10の環状アルキル基(シクロペンチ シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げるこ 数1~10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、

ル基、プチル基、ペンチル基)を挙げることができる。 R**~R**は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭 紫数1~5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更 ボニア 硫黄原 メチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭緊数 1~5のアルキル基(メチル基、エチル基、ブロビ 子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んで ? に置換されていてもよい。R¹¹~R¹¹のうち2つが結合 いてもよい。 R**~R**の内の2つが結合して形成する アルキレン基(例えば、ブチレン基、 [0188] R**~R**としてのアルコキシカル 緊数1~5のアルキル茲(メチル基、エチル基、 して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、 ことがて なる。

109

(26)

*上する。尚、哲子吸引性菇としては、フッ素原子、塩素 原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカル

特開2002-25101

ボニル苺、アシロキシ苺、アシル基等を挙げることがて

\$5.

一般式 (II) で表される他の

いの少なくともひとつが、

[0190] - 般式 (II) で扱される化合物のR**~R

をとってもよい。 【0191】以下に、本発明で使用できる芳香環を有さ

ないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれら

に限定されるものではない。

[0192]

化合物のR**~R**の少なくともひとつと結合する構造

10 **感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向米** [0189]光反応性の観点から、R**~R**のうちい ずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素 2 重結合を有する基が好ましい。 芳香環を有さないスル ホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンで アルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で密換されたペンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数 り、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオ あり、好ましくは1位がフッ発原子によって置換された ン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。こ 1~8のバーフロロアルカンスルホン酸アーオンであ れら用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し チレン菇)を挙げることができる。

CF₃SO₃-

-S+T

(E-13)

CF₃(CF₂)₃SO₃-

(3-2)

CF₃(CF₂)₃SO₃

CF₃SO₃-

(11-7)

(H-8)

CF₃(CF₂)₇SO₃-

(6-= =

(1E72)

[0193]

(57)

ന

特開2002-2

(11-12)CF₃(CF₂),SO₃-(11-11)

2 CF₃(CF₂)₃SO₃ (11-14) (11-13). 2 CF3SO3

S*ch2ch2(cF2)5cF3 CF₃(CF₂)₃SO₃-CF₃(CF₂)₃SO₃-(11-16) (II-18)S. C. E. 2 CF₃(CF₂)₅SO₃. (11-15)CF₃(CF₂)₃SO₃-(11-17)

CF3CF2-O-CF2CF2SO3-CF₃(CF₂)₃SO₃-(11-20)(11-22)CF3CF2-O-CF2CF2SO3 CF3(CF2)3SO3-(II-19)

組成物中の固形分を基準として、1 重量%以上、

(II-21)

ホニウム塩(以下(1)の酸発生剤という)と(2)芳 香環を有さないスルホニウム塩(以下(2)の酸発生剤 6 0194]本発明の組成物は、上記のトリアリールス フォニウム塩、フェナシルスルフォニウム塩構造を有 **ら選択される少なくとも2種を含有するが、以下の条件** する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群か を満足することが好ましい。

[0195] (1) トリアリールスルホニウム塩の添加 **重量%~4重量%、好ましくは0.5重量%~3.5重 量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、0.1 亜%、更に好ましくは1血量%~3重量%である**

て、2、1 塩量%以上であり、好ましくは2、5 塩量%

上記(1)の酸発生剤と(2)の酸発生剤の使用重量比

~20重量%、更に好ましくは3~15重量%である。

という)を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤の | 松加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準とし

> (2) 芳香環を有さないスルホニウム塩の添加量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、2 重量%以上、好ましくは2. 5重量%~15重量%、更に好ましくは 3年世ペ~12年日%である。

帯((1):(2))は、3:97~80:20が好業 しく、より好ましくは5:95~75:25であり、更 に好ましくは8:92~60:40である。 20 (3) フェナシルスルホニウム塩の添加量は、本発明の

(3)フェナシルスルホニウム塩(以下(3)の酸発生剤という)を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤 して、1. 1重量%以上であり、好ましくは1. 5重量 の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準と

より酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適

宜に選択して使用することができる。

剤、色紫類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレ ジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射に

光カチオン丘台の光開始剤、光ラジカル重合の光開給

0である。そのような併用可能な光酸発生剤としては

(1)の酸発生剤と

[0197] 本発明において、

251013

特開2002

[0201] たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム

塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、

塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム

スルフォネート等に代扱される光分解してスルホン酸を

--トロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノ

有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、

2

発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができ

0

により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主 鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許類3,

[0202]また、これらの活性光線又は放射線の照射

特開昭55-164824号、特開昭62-69263号,特開昭63-1460

849,137号、独国特胜第3914407号、特開昭63-26653号、

38 号、特佩昭63-163452 号、特佩昭62-153853号、特關

昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができ

る。上記(2)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用値 重比率((2):(3))は、3:97~90:10が 好ましく、より好ましくは5:95~80:20であり、更に好ましくは8:92~70:30である。 (3)の酸発生剤を組合わせて使用する場合、2つの酸 発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を 基準として、3重量%以上であり、好ましくは4.5重 **重%~20重量%、更に好ましくは8~15重量%であ** (2)の酸発生剤と [0198] 本発明において、

(2)の酸発生剤及び(3)の酸発生剤を組合わせて使 用する場合、3つの散発生剤の添加量の合計は、本発明 の組成物中の固形分を基準として、1.8 重量%以上で あり、好ましくは2 塩重%~2 0 塩量%、更に好ましく

ဓ္က てもよい, 本発明の成分(B)と併用しうる光酸発生剤 [0200] (B) 成分以外の併用しうる取発生化合物 射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用し 本発明においては、成分(B)以外に、活性光線又は放 の使用量は、モル比(成分(B)/その他の酸発生剤) で、通常100/0~20/80、好ましくは100/

る. 上記(1)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用症 重比率((1):(3))は、90:10~15:85 が好ましく、より好ましくは85:15~20:80であり、更に好ましくは80:20~25:75である。 %~12重量%、更に好ましくは3~10重量%であ この使用重量比率の範囲を外れると、サイドローブマ ジンに影響を及ばすことがある。 20 [0188] 本発明において、(1)の酸発生剤と

~15年間%である。

[0204] 上記併用可能な活性光線又は放射線の照射 により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に

[0203] さらに米国特許第3,779,778号,欧州特許

第126,712号等に記載の光により敵を発生する化合物も

使用することができる。

(1) トリハロメチル基が密換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG

2) で扱されるSートリアジン誘導体。

[0205]

用いられるものについて以下に説明する。

0~40/60、更に好ましくは100/0~50/5*

辞まつ

(1) トリアリールスル

[0196]本発明において、

8 重量%含有する。

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定さ をしめす。Yは塩素原子又は奥紫原子を示す。具体的に アルケニル基、R***は置換もしくは未置換の -C (Y). [0206] 式中、R***は函換もしくは未阻換のアリ アリール基、アルケニル番、アルキル苺、

れるものではない。 [0207]

[11, 12, 13]

20

$$CI - CH = CH - C C CO13$$

$$CAG1 - 1)$$

20

(PAG2-2)

[4476]

$$Ar^{\frac{1}{2}}$$

(59)

基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカ [0212] R***, R***, R***, 密换 *では、アルキル苺、ハロアルキル苺、シクロアルキル ブト基及びハロゲン原子が挙げられる。

る。アリール基としては、好ましくは、炭素数8~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。 キシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基であ 好ましい置換益としては、アリール苺に対しては炭素数 子であり、アルキル苺に対しては炭素数1~8のアルコ 少なくとも 1 個は置換もしくは未置換のアルール基であ もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示し<u>、</u>少だくとも1個は置換もしくは未置換のアルキル基であり、 1~8のアルコキシ苺、炭롻数1~8のアルキル苺 トロ基、カルボキシル基、ヒロドキシ基及びハロゲ

20

[0213] Z-は対アーキンを示し、例えばBF・・、AsF・、PF・、SbF・、SiF・・、ClO・・、の CF, SO・等のバーフルオロアルカンスルホン酸アニャン、ペンタンルオロペンゼンスルホン酸アニオン、オン、ペンタンルオン酸アニオン等の組合多核方面族スルホン酸アニオン、フルホン酸アニオン、アントシキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基色有染料等を挙げることができるがこ れらに限定されるものではない。

(PAG3-B)

びAr1、Ar1はそれぞれの単結合又は配換基を介して 「[0214]またR**!、R***、R***のうちの2つ及 結合してもよい。

[0215] 具体例としては以下に示す化合物が挙げる れるが、これらに限定されるものではない。

[0216]

(PAG3-2)

(PAG3-3)

[0217]

[{k78}

特開2002-251013 122 CF3SO3 CF,SO, C,F,SO, ₩ ₩ ₩ ₩ (62) (PAG3-21) (PACS-19) (PA63-18) A C (PAG3-17) 121

CF₃SO₃^G (PA64-13) (PAG4-14) (°) 8 9030 (R)C475 (1)(1)(1) (0222) (183) Ş ġ 8 SbF PF (PAG4-9)

[0223] - 般式 (PAG3)、 (PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2, 807,648 号及び同4,247,473号、特別昭53-101,331号等

(PAG4-30)

. ñ

5

に記載の方法により合成することができる。 [0224] (3)下記一般式 (PAG5)で扱されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6)で扱されるイミノスルホネート誘導体。 [0225]

ಜ

[0219]

(63)

1 3

特期2002-2510

124

123

[1284]

 $Ar^3 - SO_2 - SO_2 - Ar^4$

R²⁰⁶-SO₂-O-N

(PAC5)

-(0226]式中、Ar,、Ar,は各々独立に配換もし、は未配換のアリール基を示す。R**・は配換もしくは、液板のアルキル基、アリール基を示す。Aは配換もしくは、は未配換のアルキレン基、アルケーレン基、アリーフ

ン描を示す。 [0227] 具体例としては以下に示す化合物が挙げる

れるが、これらに限定されるものではない。 [0228] [化85]

SO2-502-(PAG6-1)

ក្ន

⊢CH3 (PAG5-2) -SO2-SO2-H3C+

-OCH3 -S02-S02-(PAG6-3) H3CO-

20

(PAG5-4) -805-805-

-CF3 -205-205-

(PAG5~5) -802-805-

30

(PAG5-6) (PAG5-7) -SO2-SO2-H6C20-

(PAG5-8) -20S--20S

6

[0229] [{k86]

-202-202

特開2002-251013 126

<u>\$</u>

V-0-S02-

-so--so-

- so-- so--(PA85-12) (PAG5-11)

[0230] [187]

(PAG5-10) SO2-SO2-

N-0-502

N-0-SO2

N-0-502

(PAG6-6) 30

(0231) (1888)

(65)

20

8

(PAG7-5)

[0239] [3] (C) フッ繋系及び又はシリコン系 界面活性剤

により、ホールビッチ依存性が小さくなり、露光マージンが良好になる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745 30165号、特朗平8-62834号、特刚平9-54432号、特閞平9 本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくはフッ索 系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。 本発明 のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を 有することが好ましい, 本発明のポシ型レジスト組成物 が上記較分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有すること -5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881 号、同5296330号、同5436098号、同5576143号,同5294 含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含 号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-2 511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることがで き、下配市販の界面活性剤をそのまま用いることもでき

4

ばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロ 米界面活性剤を挙げることができる。またボリンロキサンボリマーkb-341(信越化学工数(株)製)もシリコ [0240]使用できる市販の界面活性剤として、例え ラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173, F176, F189, R08 (大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 10 ケミカル(株)製)等フッ紫系界面活性剤又はシリコン 5、106 (旭硝子 (株) 製)、トロイゾル5-366 (トロイ

%、好ましくは0.01位性%~1位性%である。これ [0241] 界面活性剤の配合点は、本発明の組成物中 の固形分を基準として、通常の、001ជ量%~2ជ量 **らの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いく** ン系界面活性剤として用いることができる。

[0242] 上記の他に使用することのできる界面活性 剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリル エーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポ リオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレン つかの組み合わせで添加することもできる。

S

一類、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノバルミテート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンモ ツエチレンン アアタンモノ バルミアート、 ポリオキツエ タン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙 ル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル毎の ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオ キシエチレン・ポリオキシブロビレンブロックコポリマ ノギフエート、ンプアタントリギフエート、シルアタン トリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポ リオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキ **ソンンルアタンモノステアフート、ボリオキシエチフ** ノンルビタントリオレエート、 ポリオキツエチレンンル アタントリステアレート毎のポリオキシエチレンシルビ テル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテ ーテル等のポリオキシエチレンアルキルエー げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量 は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、 2 重量部以下、好ましくは1 重量部以下である [0243] (4] (D) 混合溶剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(D)成分として混合溶剤を含有する。この混合溶剤として、プロビ Z ロ ピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル ることができる。即ち、(D)成分としては、A群の治剤とB群の治剤との組み合わせ、A群の治剤とC群の治剤 レングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート 和との組み合わせ、A群の洛利とB群の洛利とC群の洛 の組み合わせを用いると、コンタクトホールの解像にお 1種 (B群の溶剤ともいう)及び/又はァーブチロラク (C群の溶剤ともいう) とを含有する混合溶剤を挙げ 剤との組み合わせを用いる。A群の溶剤とB群の溶剤と 、下島度が優れ、レジスト液における初期のバーティク 及びアルコキシブロピオン酸アルキルのうち少なくと ン、エチワンカーボネート及びプロピロンカーボネ のうち少なくとも1種(A群の溶剤ともいう)と、

治わせにより、レジスト液の経時でパーティクルの増加 が得られる。プロピレングリコールモノアルキルエーテ A生が改善される。A群の格別とC群の格割との組み 及び恩度変動が抑制され、経時安定性に優れたレジスト ルカルボキシレートとしては、 プロピレングリコールモ ノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモ ノメチルエーテルブロビオネート、プロビレングリコ・ルモノエチルエーテルアセテート、プロビレングリコ・ ルモノエチルエーテルプロピオネートを好ましく挙げ

[0244] プロピレングリコールモノアルキルエーテ ロビレングリコールモノエチルエーテルを好まし チル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。アル コキシブロビオン酸アルキルとしては、3-エドキシブ く挙げることができる。乳酸アルキルとしては、乳酸メ プロピレングリコールモノメチルエーテ ことができる。 ルとしては、

3-メトキシブロピオン酸エチル、3-エトキシブロピ [0245] 上記A群の洛剤とB群の溶剤の使用重量比 チル、 3-メトキシブロビオン数メ オン酸メチルを好ましく挙げることができる。 ロピオン酸エチル、

更に好群の浴 ž о О 平(A:B)は、90:10~15:85が好まより好ましくは85:15~20:80であり、]ましくは80:20~25:75である。上記Ai剤とC群の溶剤の使用重量比率(A:C)は、9

₹ ₹ ₹ 8
: 3 ~ 9:0.1~75:25が好ましく、より好まし 9:1~80:20であり、更に好ましくは97 85:15085.

얽

. 1~ %、更に好ましくは3~17重量%である。本発明にお 参 解する [0246] この3種の溶剤を組み合わせる場合には、 **4** 記遇合裕剤に固形分祿度として3~25重量%符 ことが好ましく、より好ましくは5~22重量% C群の溶剤の使用重量比率は、全溶剤に対して0 いて、上配各成分を含むレジスト組成物の固形分 25 重量%が好ましく、より好ましくは1~20

小浴 アポノ アルキルエーテルカルボキシレートを含有する温 [0247] 本発明におけるプロピレングリコー り、更に好ましくは7~20単量%である。 の好ましい組み合わせとしては、

20

+ -- 1 プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテ プロピレングリコールモノメチルエーテル

+ + 1 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ 乳酸エチル

+ -+ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ 3 - エトキシエチルプロピオネート

+ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセデ エチレンカーボネート **ィープチロラクトン** 30

ブチロ プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ + - 1 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ **ブロピレングリコールモノメチルエーテル+ ヤー** プロピレンカーボネート

cಹ3.

+ + 1 + - 1 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセデ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ 乳酸エチル+ァーブチロラクトン 6

ックトン

- エトキシエチルプロピオネート+ ァーブチロラクト ന

プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+

+ + 4 -トボイ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ 3ーエトキシエチルプロピオネート+エチレンカ 乳酸エチル+エチレンカーボネート

50

プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ 3 – エトキシエチルプロピオネート+ プロピレンカーボ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ **グロビレングリコールモノメチルエーテル+プロピレン** 乳酸エチル+ブロピレンカーボネート 783. オート

+ ブロピレングリコールモノメチルエーテル+ャーブチロ [0248] 特に好ましい溶剤の組み合わせとしては、 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ 3-エトキシエチルプロピオネート+ァープチロラク プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 乳酸エチル+ァーブチロラクトン λ

+ ~

プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ ーボネート

ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート+3-エトキシエチルブロピオネート+エチレンカーボネ 乳酸エチル+エチレンカーボネート <u>_</u>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ 乳酸エチル+プロピレンカーボネート **ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート+3-エトキシエチルプロピオネート+ブロビレンカーボ ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート+ブロビレングリコールモノメチルエーテル+ブロビレン** カーボネート

8

を含有する混合溶剤である。(1)の溶剤への(2)の溶剤の溶加により、コンタクトホールの解像において癌度が優れ、レジスト液における初期のバーティクル発生 [0249]また、本発明の(D)成分としては、乳酸 う)と、エステル溶剤及びアルコキシブロピオン酸アル が改善される。乳酸アルキルとしては、好ましくは乳酸 キルのうち少なくとも1題 ((2) の溶剤ともいう) と アルキルのうち少なくとも1強((1)の溶剤ともい

6

メチル、乳酸エチルを挙げることができる。 [0250]エステル溶剤としては酢酸ブチル、酢酸ペ アルコキシブロピオン酸アルキルとしては、3-エトキシブロビオン酸エチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、3-メトキシブロピオン酸エチル、3-エトキシブ チル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ブチルを好ましく 挙げることができ、より好ましくは酢酸ブチルである。

S

ロバナン製メチラを好まつくなびることがたぎ

[0252] 本発明においては、(D)の混合溶剤に、 更にィーブチロラクトン、エチレンカーボネート及びブロピレンカーボネートのうち少なくとも1種((3)の溶剤ともいう)を含有することが好ましい。(3)の溶 [0251]上記(1)の溶剤と(2)の溶剤の使用低量比率((1):(2))は、90:10~15:85 クルの増加及び恩政変動が抑制され、経時安定性に優れ 組成物の固形分を、上記組合溶剤に固形分遺度として3~25塩量%溶解することが好ましく、より好ましくは 5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量% 剤を添加することにより、レジスト液の経時でパーティ %である。本発明において、上記各成分を含むレジスト が好ましく、より好ましくは85:15~20:80tあり、更に好ましくは80:20~25:15℃ある。 たレジストが得られる。(3)の浴剤の使用血量比率は、全浴剤に対して0.1~25項型%が好ましく、~20値量%がより好ましく、より好ましくは3~1 組成物の固形分を、上記組合溶剤に固形分違度として **c**85.

10

ン、乳酸エテル+酢酸ブチル+エチレンカーポネート、乳酸エチル+酢酸ブチル+ブロピレンカーボネート、乳 酸エチル+3-エトキシブロピオン酸エチル+ァーブチロラクトン、乳酸エチル+3-エトキシブロピオン酸エ ボネート、乳酸エチル+酢酸ブチル+ブロビレンカーボネート、乳酸エチル+3-エトキシブロピオン酸エチル+7-ブチロラクトン、乳酸エチル+3-エトキシブロピオンロピオン酸エチル+エチレンカーボネート、乳酸エチル+3-エトキシブロピオン酸エチル+ブロピレンカーボネ 【0253】本発明における乳酸アルキルを含有する組 合溶剤の好ましい組み合わせとしては、乳酸エチル+酢 シブロビオン酸エチル+ブロピレンカーボネートが挙げ 散プチル、乳酸エチル+酢酸プチル+ァープチロラクト チル+エチレンカーポネート、乳酸エチル+3-エトキ チロラクトン、乳酸エチル+酢酸ブチル+エチレンカ られ、更に好ましくは乳酸エチル+酢酸プチル+ナ

ネート(F群の溶剤ともいう)とを含有する混合溶剤を 挙げることができる。即ち、(D)成分としては、D群 の溶剤との組み合わせを用いる。D群の溶剤とE群の溶 剤との組み合わせを用いると、コンタクトホールの解像 ブロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アル キル及びアルコキシブロビオン散アルキルのうち少なく ラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボ の溶剤とE群の溶剤との組み合わせ、D群の溶剤とF群 の溶剤との組み合わせ、D群の溶剤とE群の溶剤とF群 において啜度が優れ、レジスト液における初期のパーテ とも1種(E群の溶剤ともいう)及び/又はァーブチロ 4クル発生が改善される。D群の溶剤とF群の溶剤との ノンのうち少なくとも1種 (D群の溶剤ともいう)と、 [0254] 更に、本発明の (D) 成分としてはヘブ ートである.

組み合わせにより、レジスト液の経時でパーティクルの 増加及び恩度変動が抑制され、経時安定性に優れたレジ က タノン 2-ヘブ 55] ヘブタノンとしては、

ーヘブタノン、4-ヘブタノンを挙げることができ、 ーヘブタノンである。

[0258] プロピレングリコールモノアルキルエーテ プロビレングリコールモノエチルエーテルを好まし く挙げることができる。乳酸アルキルとしては、乳酸メ チル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。アル コキシブロピオン酸アルキルとしては、3-エトキシブ ロピオン酸エチル、3-メトキシブロピオン酸メチル、 ルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテ ۼ

Aーメトキシブロピオン酸エチル、3-エトキシブロピ

より好ましくは85:15~20:80であり、更に好ましくは80:20~25:75である。上記D群の冷 (0257) 上記D群の溶剤とE群の溶剤の使用重量比 9:0.1~75:25が好ましく、より好ましくは9:1~80:20であり、更に好ましくは97:3~ 平 (D:E)は、90:10~15:85が好ましく、 剤と下群の溶剤の使用血量比率(D:F)は、99. ン酸メチルを好ましく挙げることができる。 85:15085.

20

%、更に好ましくは3~17重量%である。本発明にお いて、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上 記混合溶剤に固形分濃度として3~2.5 重量%溶解する [0258] この3種の溶剤を組み合わせる場合には、 5 重量%が好ましく、より好ましくは1~20 重量 F群の溶剤の使用重量比率は、全溶剤に対して0.1 **ことが好ましく、より好ましくは5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量%である。**

[0259] 本発明におけるヘブタノンを含有する混合 ノン+乳酸エチル、2-ヘブタノン+3-エトキシブロ 溶剤の好ましい組み合わせとしては、2-ヘブタノン+ プロピレングリコールモノメチルエーテル、2 - ヘブタ ピオン酸エチル、2-ヘブタノン+ャーブチロラクト

2-ヘブタノン+エチレンカーボネート、2-ヘブシン+ブロビレンカーボネート、2-ヘブタノン+ブ クトン、2~ヘブタノン+乳酸エチル+ャ~ブチロラク ロピレングリコールモノメチルエーテル+ィーブチロラ トン、2-ヘブタノン+3-エトキシブロピオン酸エチ - ヘブタノン+3-エトキシブロピオン酸エチル ル+ャーブチロラクトン、2-ヘブタノン+ブロピレン **+ エチレンカーボネート、2 - ヘブタノン+ ブロピレン** 2 - ヘブタノン+3 - エトキシブロピオン酸エチ ト、2-ヘブタノン+乳酸エチル+エチレンカーポネ グリコールモノメチルエーテル+プロピレンカーボネ グリコールモノメチルエーテルャエチレンカーボネ ルナプロパレンカーボネートである。おの代好教し 2-ヘブタノン+乳酸エチル+ブロアレ

エトキ-2--メチル エーテルナナーブチロラクトン、2-ヘブタノン+乳酸 ーデル エチル デルナ トキシブロピオン酸エチル+ァーブチロラクトン、2~ ブロピレンカーボネート、2-ヘブタノン+乳酸エチル 니 보 エチルナナーブチロラクトン、2 - ヘプタノン+3 - エ トであ キシブロピオン酸エチル+ブロピレンカーボネー +エチレンカーボネート、2-ヘブタノン+乳酸 ツブロビオン酸エチル+エチフンカーボネート、 ブタノン+プロピレングリコールモノメチルエー +ブロピレンカーボネート、2 - ヘブタノン+3 ヘブタノン + プロピレングリコールモノメチルコ 2-ヘブタノン+3 - ヘブタノン+ プロピレングリコ + エチレンカーボネート、

明の数 しても は、本 問以下 ルエチ である。他の格利としては、上記の各組合格剤に必須な <u>!r`</u> グイ [0260] 本発明の上配の各混合溶剤は、本発 果を妨げない範囲で、必須でない他の溶剤を添加 よい。このような他の治剤の溶加重は、一般的に 30年 浴剤として倒示した溶剤に加え、エチレンジクロ **シクロくキサノソ、ツクロヘンタノン、メキ** ルケトン、トルエン、N,N-ジメチルホルムア ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、 ヒドロフラン等を挙げることができる。 発明の各組合格例100重量部に対し、

海の中 カ東で 散分解性冷解阻止化合物、染料、可塑剤、光增感剤、有 本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じ **拠塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促** る化合物等を含有させることができる。 [0261] [4] 木の街の溶信型

【0262】本発明で用いることのできる好まじい有機 塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物 である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

8

[0263]

的聚数 1~6のアミノアルキル番、炭紫数1~6のヒドロキシ アルキル基又は炭素数6~20の置換もしくは非置換の アリール基であり、ここでR***とR***は互いに結合し 谷々 独立に、水発原子、炭素数1~6のアルキル苺、 て母を形成してもよい。 [0284] ccc.

9

265] 0

[{k94]

20

137

R"", R"", R"" BUR

***は、各々独立に、炭紫数1~6のアルキル基を示

は、躍換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未 ル基、アルキルアミノ基、アミノアリール益、アリールアミノ益、アルキル苺、アルコキシ苺、アシル苺、アシ ロキシ苺、アリール苺、アリールオキシ苺、ニトロ苺、 ン、置換もしくは未配換のインダーゾル、配換もしくは未置換のビラゾール、配換もしくは未置換のピラゾール、 更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の **置換のアミノビリジン、配換もしくは未配換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジ** 置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換 げられる。好ましい置換基は、アミノ蕃、アミノアルキ 特に好ましくは、置換もしくは未配換のアミノ苺と窒累 原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル アミノ苗を有する化合物である。好ましい具体例として しくは未酘換のピラゾリン、囮換もしくは未配換のピヘッジン、囮換もしくは未留換のアミノモルフォリン、囮 のブリン、団換もしくは未配換のイミダゾリン、配換も 換もしくは未配換のアミノアルキルモルフォリン等が挙 **窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり** 水酸盐、シアノ話である。

-ジメチルアミノビリジン、4 - ジメチルアミノビリジン、2 - ジエチルアミノビリジン、2 - (アミノメチル) ヒリジン、2 - アミノー3 - メチルビリジン、2 - アミノー4 - メチルビリジン、2 - アミノー4 - メチルビリジン、2 - アミノー5 - メチル [0267] 含窒素塩基性化合物の好ましい具体例とし て、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2 ビリジン、2-アミノ-6-メチルビリジン、3-アミノエチルビリジン、4-アミノエチルビリジン、3-アミノビアルビリジン、3-アミノビロリジン、ビヘラジン、N-(2-アミノエチ ジン、4 - アペリジンピペリジン、8 - イミンピペリジ ーアミノエチル)ピロリジン、ピラゾー ノーちーメチルビラゾール、5-アミノ

6

600

特開2002

ジビリミジン、2 - ヒラゾリン、3 - ヒラゾリン、N - アミノモルフォリン、N - (2 - アミノエチル) モルフォリン、1、5 - ジアザビジクロ (4、3、0) ノナー5 - エン、1、8 - ジアザビジクロ (5、4、0) ウンデカーフーエン、1、4 - ジアザビジクロ (2、2、2、2) - (アミノメチル) - 5 - メチルビラジン、ビリミジン、2, 4 - ジアミノビリミジン、4, 6 - ジヒドロキ オクタン、2.・4、5ートリフェニルイミダゾール、N ロキシェチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シ クロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMET ーメチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒド (0005) に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限 U)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-5257 5号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば酸公報 定されるものではない。

(0268) 特に好ましい具存包は、1,5-ジアサビックロ(4.3.0) /ナー5-エン、1,8-ジアサビックロ(4.3.0) /ナー5-エン、1,8-ジアサビックロ(5.4.0) ウンデカー7-エン、1,4-ジア・プレックロ(5.2.2) オクタン、4-ジメチルアミノ・ロッジン、ヘキサメチレンデャラミン、4,4-ジメチル・ジン、ヘキサメチレンデャラミン、4,4-ジメチル・ジン、ページンが、1,2-ジール類、ビリダジン類、ビリミジン類、CHMETU等の3 後モル・サン類、アリジル)セスゲート毎のヒンダードア・ソ類等を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビンクロ(5.4.0) ケンデカーマーエン、1,8-ジアザビンクロ(5.4.0) ウンデカーマーエン、1,4-ジアサビンクロ(2.2.2) オクタン、4-

ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ピス(1,2,2,6,6,6ーベンタメルー4ーピペリジル)セバゲートが好ましい。 8

[0269] これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ るいは2種以上組み合わせて用いられる。 含窒素塩基性 化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形 方、10単冊%を超えると感度の低下や非路光部の現像 **分に対し、通信、0.001~10低価%、好ましくは** 0.01~5年世光である。0.001年世光未満では 上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。 性が悪化する傾向がある。

【0270】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物 は基板上に塗布され、弾膜を形成する。この塗膜の膜厚 は0.2~1.2μmが好ましい。本発明において使用 [0271] 反射防止酸としては、チタン、

20

4を使用することもできる。 「0272」上記レジスト液を植物集積回路盤子の製造 に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコ ン核理)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた 超板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法に より塗布後、所定のマスクを通して縄光し、ペークを行 い現像することにより良好なレジストバターンを得るこ とができる。ここで縄光光としては、好ましくは150 nm~250nmの波長の光である。具体的には、Kr ドエキジャレーザー(248nm)、ArFエキジャレ ーザー(193nm)、F, エキジレレナー(157 [0273]現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、ルアミン、nープロビルアミン等の第一アミン類、シェチルアミン、ジーnーブチルアミン等の第二米類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三米類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三米

n日)、X核、既子アーム独が挙げられる。

*アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノー/ アミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンキ、 ウムヒドロキンド、テトラエチルアンモニウムヒドロ: シド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン 等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用するC。 ができる。 更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール 類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。 【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に 説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるもので はない。

[0274]

유

【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)

2ーアダマンチルー2ープロビルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、本発明の単面体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン= 9/1 に溶解し、固形分濃度35%の溶液100m1を調製した。この溶液に和光粘薬製Vー62、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱したメチルエチルケトン10m1に適下した。適下終了後、反応液を4時間指揮した。反応終了後、反応液を望温まで治却し、メタノール/15のプロビルアルコール=3/1の混合溶媒1・21に晶析、析出した白色粉体を違取した後、得られた粉体をメタノール11にリスラリーし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから水めたボリマー組成比は49/22/29であった。また、GPに砂定により来めた樹準が、30 重平均分子量は8900であった。ま

出ての2.1 mms 2.5 cm 2.7 cm (0.5 7 6] 上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)~(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)~(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1.

2、3は構造式の左からの順番である。) [0277]

088 0088 8100 6500 7400 8300 8200 祖間 乗り送し単位 1 集り送し単位 2 繰り送し乗なる 本名(風の乗り送し 18/8/24 82 2 ង ង 器 日本 (mol96) R ន 5 (Selous) 윊 5 28 (Mol%) 5 8 4 2 3 8 3 60

[0278]また、以下に上記樹脂(1)~(10)の 50 構造を示す。

(74)

$$CH_{2} - \frac{1}{C} - CH_{2} - CH - CH_{2} - CH - CH_{2} - \frac{1}{C} - \frac{1}{C}$$

. 9 ルしプチルエーテル= 3/1 混合溶液に投入し白色粉体 を析出させた。析出した粉体を再度テトラヒドロフランに溶解させ5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させ、強過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、 時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサン/メチ した。反応温度が安定したところで和光柘薬社製ラジカ ル開始剤V - 6 0 1 を (4 m o 1%) のメチルエチルケ トン20%溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後4 ン酸、2~メチル-2-アダマンチルアクリレート、本 発明のアクリレートモノマーをモル比で30/30/2 0/20で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テ トラヒドロフラン=8/2雄合쳠媒に쳠解し、固形分6 これを盤衆気流下65℃で加熱 ノルボルネンカルボン酸もブチルエステル、無水マレイ 樹脂 (11) の合成 [0282] 合成的(2) 0%の溶液や脳敷した。

モノマーの重は0.2%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/無 てろ、ポリスチレン換算で9700(重量平均)、残留 水マレイン酸/2-メチルー2ーアダマンチルアクリレ 1)のGPCによる分子量分析 (R1分析)を試みたと **ート/本発明のアクリレートモノマーをモル比で22/** 得られた樹脂(1 目的物である樹脂(11)を得た。

一般式 (VIII) モノマー (無水物等)、アクリル 2)~(28)の組成比、分子量を示す。(脂環オレフ [0283]合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂 (12)~(29)を合成した。以下に上配樹脂(1 ィン、一般式(VIII)モノレー(飛びだした) ホノレーは椿造式の左からの個番である。) 30/25/23であった。

[0284]

# # # # # # # # # # # # # # # # # # #	- 数式//回子/マー(層水物等)			
デレンプ (mg 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	(着长蛇拳)	10.01	本を限め	N.
(mol%) 22 23 33 32 33 34 35 35		モノマー	±/4-	
8 2 8 8 8 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	(mol96)	(mol %)	(mol96)	
22 28 28 23 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	35	8/02	6	9300
32 23 33 34 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35 35	34	27	12	988
8 8 2 2 2 3	42		19	8300
8 2 2 2	9	8	4/2/10	10400
22 22 24	36	16	13	10100
32	g	20/6	2	10801
25/5	38		10/4/18	101
2	34	24	12	9600
32/8	40	8	=	10600
z	27	33	=	11400
18	24	7	24	13000
55	20	28	12/5/20	12800
10	22	42	8	12300
22	28	32.	18	14400
æ	228	32/10	12	13.180
8	23	31	82	12900
82	20/3	31	28	13200
10/12	26	g	52	14100

·[0286] [{298] [0285]また、以下に上記樹脂(11)~(29)の構造を示す。

30 (1299)

(12)

[{{k101}}]

[0289]

30 [16100]

(1¢103)

[0291]

特開2002-25101 156

က

CH-CH- CH2-CH-* CH3

(0290)

(1E102)

ジメト

(樹脂B) (a1=0.10,b1=0.20,d1=0.70,Mw=10,000) * * {裁3}

[0297]

_	_													_											
\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \		63	6	4	9	8	8	₽	9	6	4/2=1/1	S	4		-	2	3	7	2	416=211	4			z,	4
古在海	-	*	69	2	60	2	-	2	25	2	6	9	2	-	22	5	2	9	6	9	5	2	1	85	9
定量	ıs	81	\$1/56=60/20	S187=956	\$1,52=85/15	8189=82/8	\$1/56/58=80/18/7	818288=71/11N10	S253=6040	SZSHITOKU	S1/S9=42/18	S1/84=65/85	S1/56=75/25	Si	S1/S6=80/20	81/89-90/10	S1/58=92/8	S152259-78184	81/25/810=75/20/5	\$1157=9317	\$1/56/58=80/16/4	. S243=770/30	32/36/59=60/25/16	S2/S8=85/16	S2/33/S7=70/22/8
光成発生剂	1-1/111-12=25/20mg	I-2/11-4=42/30mg	1-2/11-1=28/40cmg	ПІ-З/П-7=40/60тқ	1-6/11-5=\$2/30mg	111-10/11-10=45/48mg	I-OII-8#4040mg	1-3/III-2-40/20mg	111-3/11-10=62/20mg	111-17/11-9=46/25mg	I-8/III-11#36/25mg	III-1/11-19=68/36mg	1.10/III.1=40/40mg	111-1/III-8=60/20mg	1.11/111-2=34/16mg	III-1/II-11=63/30mg	1-12/11-1=41/26mg	1-18/11-14=40/36mg	1-17/11-2-87/30mg	111-3/11-12=55/60mg	I-18/III-7-40/6mg	I-21/11-18=90/60mg	1-20/II-14=34/38mg	111-8/11-11=68/6/hng	113-1/11-10=60/45mg
	-	2	3	*	\$	9	2	E	•	10	11	22	13	71	15	91	11	18	13	ន	21	ឌ	23	2	26
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	-	2	S2	4	9	60	7	8	8	9	11	51	13	7	91	16	11	略	2	ន	귫	ផ	82	2	32
							_	_	_																

(83)

5 1 0

7

特開2002

5	1	允成死生刑	捉	五年 五	7 % \
ន	ä	111-1/11-11=60/80mg	84/52=80/20	4	-
27	2.5	1-21/11-2=20/30mg	3455/S8~66/36/5	-	2
¥	83	I-15/II-19=43/38mg	S4/S2/S8/=62/36/3	2	-
ន	83	1-24H-6=32/10mg	SALS6=70/30	-	ce
ន	1	1-1/10-4=5/40mg	0Z/08=9S/1S	-	4
31	2	I-6/117-6=40/12mg	S2/58/58-72/8/10	9	م
32	g)	111-8/II-7=60/36mg	\$1/26/58=70/20/10	ء	2
88	4	1-7/II-10=38/16mg	S2SGSU75MIR	S	8
ಹ	so.	1-11/II-8=40/30mg	8452-8020	ء	8
8	•	1-12/TV-12=39/11mg	SAKS6K9=78187	2	~
86	7	3m08/01=21-11/8-111	S4/S6=80/10	2	<u>_</u>
23	8	I-13/II-11=40/28mg	S45227=80184	2	6
8	0	III-1771-18=66/40mg	S4/S0=85/15		-
æ	2	IV-1/11-80=48/40mg	84/86/88-78/18/4	-	2
\$	=	1-14/III-15=38/30mg	S4/86=75/25	_	-
7	13	1V-3/11-22=75/30mg	S4/86/S7=70/26/4	2	-
2	21	1-17/11-15=8448mg	\$1/83~70/30	2	2
2	14	III-14/II-14=40/30mg	S1/S2/S8/=68/30/2	67	4
2	18	I-8/II-10=42/35mg	S1/57=92/8	20	8
ş	16	1.14/11-1=36/34mg	8152457=707264	20	~
â	11	I-8/II-11=45/45mg	S2/S6/S7=60/28/12	S	3/5=1/1
Ş	92	1-7/11-11=33/G0mg	\$1/S4/S8=86/30/5	-	1/6=1/1
3	61	111-1/11-10=58/40mg	\$2/\$6/\$8=60/\$0/10		2
٥	8	1-11/11-11=36/70mg	S1/55/59=70/24/6		4
60	21	111-3/13-8=45/58mg	34/S2/S7=80/12/8		2

[0299]

* (被5) ×

	拉爾和	82.03	光概是生剂	和	有有	727
	31	ä	1.12/11-2#32/80mg	S1/S6/S8=66/36/6	9	2
	22	ដ	III.MI.7w80M5mg	91/SerS9=70/25/5	2	9
	3	2	1-5/111-2=38/25mg	S4/S6/S7=65/30/5	8	4
	2	a	111-9/11-8-72/60mg	S4/S6/S8=70/28/2	~	9
	99	83	1-8/II-9=38/48mg	S4/S2/S7=70/20/10	-	0
	929	7.7	111-3/11-10=60/40mg	S4£\$8/\$9=68/27/15	-	8
	67	83	1.6/IU-1=42/32mg	\$1/\$7=94/B	22	*
	88	83	111-8/11-62/40mg	SISTERM	~	3
_	69	1	1-8/11-12=30/38mg	81	2°C	-
	60	2	I-10/11-11=32/50mg	ıs	9	מל
_	比較的1	本語は	I-1 20mg	Sı	なし	# C
	上铁河2	B 经产	(CAMP(A) Some	8.1	1	6

S1:ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.0) 2. 6ージインプロピルアニリン 1, 5-ジアザアツクロ(4. Θ . 0 3は、トリローブチルアミン トリフェニルイミダゾ [0302] 裕型としては 2 **ピペリシル)セパゲート** ネン (DBN) を表し、 2は、ピス(1, 2, アンチピリン を扱す。 5 (3) 4 13. 6 5 5 40 W3:ポリシロキサンポリケーK P - 34 1 (信越化学 W1:メガファックF176 (大日本インキ (株) 製) W2:メガファックR08 (大日本インキ (株) 製) W5:トロイゾルS-366(トロイケミカル (株) ニルフェニルエ [0300] 界面活性剤としては [0301]アミンとしては (フッ 株及びシリコーン米) : ポリオキシェチレン W4

化合物 (A) S2:乳酸エチル S3:酢酸ブチル S4:2ーヘブタノン S5:ブロビレングリコールモノメチルエーテル S6:エトキシブロピオン酸エチル S7:ヤーブチロラクトン [0303] 化合物 (A) は下記の構造である。 165 S9: プロピレンカーボネート +000H0 S8: エチレンカーボネート [0304] を扱す。

を利用して塗布し、樹脂1~10を使用した系は130. で、それ以外は140.Cで90秒間乾燥、約0、4μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキ 処理を樹脂1~10を使用した飛は120°C、それ以外 バターンを再現する路光面でPED後(路光後23°Cで シリコンウエハー上に30n田塗布、乾燥した後、その は130℃で90秒間行い、2、38%のテトラメチル [0306] (PED安定性): 0. 13 μ m のライン シマレーザー (183nm) で露光した。 臨光後の加熱 走査型顕微鏡 (SEM) で観察し、レジストを下記のよ 上に得られたポジ型レジスト組成物箱液をスピンコータ アンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリン スし、レジストバターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウェバーのレジストバターンを 60分間放置)の線個が変動する変動率を下記式により (0. 13μm)の緑幅)- (路光後直ちに加熱処理し PED安定性(%)= 1(露光後経時したパターン うに評価した。これらの評価結果を設6~9に示す。 **評価し、得られた値をPED安定性として評価した。** た限の核娼) | / (0.13 u m) × 100

特開2002-25101

*Cで1週間放配) ポツ型アツスト組成物溶液のした、

恩度(保存前の舊光量)を評価し、また上記組成物溶液 を4.Cで1週間放置した後の感度(保存後の露光量)を

野価し、下記式により感度変動率を評価した。 **感度変動率(%)= 「(保存前の臨光車)-(保存後**

められるものを△、サイドローブがはっきり確認される 性の評価は、ハーフトーン位相シフトマスクを使用し ものを×として示した。 20

【0310】(ホールピッチ依存性): 0.16μm のコンタクトボールバターン (殆バターン) と国立コンタクトボールバターン (様パターン) においた、 やれか

0. 16 4 mのコン 囲を求めた。この範囲が大きい程疎密依存性が良好なこ [0311] [観光マージン]: とを示す。

ど既光重変化に対して根幅変化が少ない。

さく、ホールの変形のない良好なものを〇とした。

[0305] (評価試験) 初めにBrewer Science社製ARC-25をスピンコーターを利用して [0305] (評価試験) 初めにBrewer

[0307] [PED経時変動]:経時保存させた(4

[1t106]

임

(84 (84

用度上記のようにPED安定性を評価し、軽時前後での **により評価し、待られた値をPED経時変動として評価** 数幅変動率がどの様に変化しているかについて、下記式

(%) – (経時後のPED安定性(%) | / (経時前の PED経時変動(%)= | (経時前のPED安定性 PED按定性(%))×100

[0308] (経時保存前後の感度変動):

の稿光庫) | / (保存町の観光庫) × 100

umでのバターン上を観察し、サイドローブの発現が認められず良好なものをO、若干サイドローブの兆候が認 て、0.224日を0.204用に解像させ、0.18 [0308] (サイドローン配件]: サイドローン矩

れ0.20μ田±10%を許容する焦点深度の重なり範

16±10%の協幅を再現する路光面幅を最適路光量で 割った値を100分率(%)で扱した。数字が大きいほ タクトホールを再現する銘光重を最適路光重とし、0.

8

2プラズマで60秒間エッチングを行い、得られたサン ブルの断面、及び接面をSEMで観察し、ピンホール状 ず、但し、ホールの変形があるものを△、装面荒れが小 上記で得た0.16 の欠陥(非加工予定部位の下層がエッチングされてしま umのコンタクトホールバターンをCHF,/O,=8/ [0312] (関策の均一位):

6

(85)

167

报6

特開2002· 168

က

2 2

 \mathfrak{S}

-25101

特開2002

(86)

169

8

PED安定性(%)

现值例

数減りな一位

第4マーツン (%)

展覧りね一件
表 (%) (%)
(B7)
(女権
8 0
ν ω
S S 4
-

314]数7 0

[我7] ¥ ×

保護のね 第末4-27 (名) ホールドッチ 依存在 (エロ) 連件 (サイドロー 解件) PED経時效数 (%) 発展が取 (%) BD效定性(%) 政施政

315

0

(衆8)

ホールアッチ 依存在 (エロ) (4/2 | 4/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 PED経時変動 (%) 杨度发射 (%)

* [数9] *

[0316]

眼覚りねー住 80米マージン (%) サーアバッチ 女体体 (エ日) 0.2 トラントーン 一番 (サイズローン 三部(大 PED経験的 (%) **多**政策型 (%) PED宏定性 (%) 玫糖纸

[0317]表6~9の桔果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、ハーフトーン観光適性、 ホールビッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存による歴度変動を防止でき、またPED安定性及び経時でのPED安地を防止でき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの模域り均一性についても優れていることが判る。

[発明の効果] 本発明のポジ型レジスト組成物は、適點※ [0318]

※外光、特に彼長193nmのArFエキシマレーザー光30 に好適で、ハーフトーン路光適性、ホールピッチ依存性、路光マージンが優れ、経時保存による恐度変動を防止でき、またPED安定性が優れ、経時でのPED変動 を防止でき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの酸減り均一性についても優れている。従って、AFFエキシマレーザー臨光を始めとする迫紫外線を用いたリングラフォーに好適に用いられる。

レロントベージの結果

デーマンド (総裁)		503A	502R
<u>г</u> .	C 0 8 L 101/06	G 0 3 F 7/004	H01L 21/30
数別記号		503	
(51)Int.Cl.'	C 0 8 L 101/06	G03F 7/004	H01L 21/027

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AA11 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00 CB08 CB10 CB14 CB41 FA17

CAD1 CAD4 CAD5 CAD6 DA28 43002 BCO71 BK001 EV296 FD146 43100 AL08P AR11P BA03P BA05P BA06P BA11P BA15P BA16P BAZOP BA34P BA40P BA58P BC08P BC09P BC12P BC53P